Ueber den Rinden- und Blatt-Gerbstoff der Eiche.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von Albert Futtermenger

aus Göttingen.

Göttingen 1925.
Druck von Friedrich Haensch.

Angenommen durch die
Mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 1925.

Referent: Herr Professor Dr. Karl Feist.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner Mutter
in Dankbarkeit gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. K. Feist im Pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Göttingen vom W.-S. 1920/21 bis S.-S. 1924 ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. K. Feist, für die mir stets gewährte Unterstützung und für das mir in so reichem Maße bewiesene Wohlwollen an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

I. Einführung 7

Bisherige Ergebnisse auf dem Gebiete der Eichengerbstofforschung.

II. Eichenrindengerbstoff 9

Reinigungsversuche am Merck'schen Eichenrindengerbstoff:

a. Thalliumsalz 9

b. Kaliumsalz und Bleisalz 9

c. fraktionierte Fällung über das Bleisalz 10

A. Untersuchungen mit dem freien Gerbstoff: 11

1) Acidität und Kaliumsalz der Gerbstoffe „Schön" und „Merck": 11

a. Acidität 11

b. Kaliumsalz 12

2) Abbauversuche am Rindengerbstoff („Schön") 12

a. Saure Hydrolyse 12

b. Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor . 14

c. Zinkstaubdestillation 14

d. Kalischmelze 14

B. Untersuchungen mit dem Methylderivat des Gerbstoffes: 15

I) Methylierung des Gerbstoffs: 15

a. optisches Verhalten des Methylderivates 16

b. Methoxylgehaltsbestimmung des Methylderivates . 16

c. Elementaranalyse des Methylderivates 17

d. Versuche der Fraktionierung des Methylderivates . 17

e. Isolierung einer konstant zusammengesetzten Fraktion aus zwei verschiedenen Rindengerbstoffen durch Methylierung 17

f. Molekulargewichtsbestimmungen am Methylderivat 18

g. Zur Kenntnis der Sauerstoffatome: Untersuchung auf Laktongruppen 21

α. 1) Titration 22

β. 2) Methylierung mit Dimethylsulfat bezw. Jodmethyl 22

h. Prüfung auf Ketogruppen 24

II) Abbauversuche am Methylderivat 24
a. Hochvacuumdestillation 24
b. Saure Hydrolyse 25
c. Kalischmelze 26

III. Eichenblattgerbstoff. 26
Bisherige Arbeiten über Eichenblattgerbstoff. 26
A. Untersuchungen mit dem freien Gerbstoff: 27
1. Herstellung eines Blattgerbstoffs aus Augustblättern; Quercit, Quercetin 27
2. Herstellung zweier Blattgerbstoffe aus Maiblättern und Augustblättern nach Methode Freudenberg . . 29
3. Abhandlung von Freudenberg und Vollbrecht „Der Gerbstoff der einheimischen Eichen“ 29
4. Vergleich der drei Blattgerbstoffe 30
B. Untersuchungen mit dem Methylderivat des Gerbstoffes 31
1. Versuche, den Gerbstoff durch Methylierung in Fraktionen zu zerlegen 31
a. Molekulargewichtsbestimmungen am Methylderivat 32
b. Elementaranalyse des Methylderivats 33
2. Abbauversuche am Methylderivat 34
C. Grundgerbstoff 34

IV. Zusammenfassung der Ergebnisse 36

V. Ueber die optische Aktivität des Catechins „Schön“ . . 38

VI. Einige Derivate der Rufigallussäure 42

Ueber den Rinden- und Blattgerbstoff der Eiche.

I.) Einführung und geschichtlicher Teil.

Die zahlreichen Untersuchungen über den Eichenrindengerbstoff geben bisher keinen Einblick in dessen Konstitution. Unter den früheren Arbeiten treten die von Grabowski[1]), Löwe[2]), Böttinger[3]) und Etti[4]) hervor. In allen wird ein Mißfallen über die unerfreulichen Eigenschaften dieses Naturproduktes zum Ausdruck gebracht.

Wenn man auch darin einig war, daß im wesentlichen Polyphenole die Bausteine des Moleküls bilden, so bestanden andererseits Widersprüche, z. B. in der Frage, ob der Eichengerbstoff ein Glykosid sei oder nicht.

Ferner hatte die Kalischmelze, die bei anderen Gerbstoffen, bzw. gerbstoffartigen Verbindungen z. B. beim Catechin, einen ausgezeichneten Einblick in die Konstitution verschafft hatte, beim Eichengerbstoff ebenfalls nicht übereinstimmende Resultate ergeben. Grabowski hatte dabei Phloroglucin und Protocatechusäure erhalten, Spaltstücke, die andere nicht feststellen konnten. Trotzdem hat man seitdem meist den Eichengerbstoff zu den Phloroglucingerbstoffen gezählt und dafür auf Grund zahlreicher Analysen empirische Formeln entwickelt.

[1]) Grabowski, A. 145, I (1868).
[2]) Löwe, Fr. 13,46 (1874).
[3]) Böttinger, A. 202, 269 (1880), B. 14, 1598 (1881).
[4]) Etti, B. 14, 1826 (1881), B. 17, 1820 (1884).

Die abweichenden Beobachtungen lassen sich zum Teil dadurch erklären, daß man der Veränderlichkeit des Gerbstoffs nicht genügend Rechnung getragen hat.

In der letzten Zeit ist die Untersuchung des Eichenrindengerbstoffs von R. Schön[1]) wieder aufgenommen worden. Schön's Abhandlung enthält auch eine geschichtliche Uebersicht über die bisherige Forschung, worauf hier verwiesen wird. — Der Autor verwendet bei der Herstellung des Gerbstoffs eine Methode, die dessen Zersetzlichkeit berücksichtigt und Veränderungen möglichst ausschließen soll.

Schön's Ergebnisse waren folgende:

1) Der Eichenrindengerbstoff ist frei von Methoxylgruppen. Vorher war er wiederholt als methoxylhaltig bezeichnet worden. Man hatte dabei nicht berücksichtigt, daß der Gerbstoff mit großer Hartnäckigkeit Lösungsmittel (Alkokol) festhält und daß dadurch Methoxyl vorgetäuscht werden kann.

2) Schön hat mit Diazomethan ein Methylderivat hergestellt, welches allem Anschein nach einheitlich war und sich für weitere Untersuchungen gut eignen mußte. Ein Methylderivat hatte zwar schon Böttinger mit Jodalkyl und und Alkali hergestellt, dabei können aber unter dem Einfluß des Alkalis weitgehende Änderungen eingetreten sein.

3) Das Methyldarivat gestattete Schön zum ersten Male, eine Molekulargewichtsbestimmung auszuführen. Vordem hatte man nur aus Elementaranalysen auf die Molekulargröße geschlossen.

4) Schön beobachtete an dem Methylderivat des Gerbstoffs optische Aktivität und wieß auf Grund der in der Literatur angegebenen Spaltungsprodukte auf eine mögliche Beziehung zum Catechin hin, das er als erster gleichfalls als optisch aktiv erkannte.

Vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der Versuche Schön's. Sie wurde auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. K. Feist Anfang 1921 begonnen und im Pharmazeutisch-chemischen Institute der Universität Göttingen ausgeführt.

---

[1]) R. Schön, Diss. Gießen 1920, K. Feist und R. Schön, Ar. 258, 317 (1920).

Zunächst wurden Abbaureaktionen am Rindengerbstoff vorgenommen, dann der Blattgerbstoff isoliert, in der Annahme, daß dieser in weniger komplexer Form vorliege. Ferner bedurfte das von Schön dargestellte Catechin wegen der Stellungnahme Freudenbergs[1]) zu diesem Prädarate noch einer näheren Untersuchung. — Schließlich sind einige Versuche in synthetischer Richtung angeschlossen worden.

II.) Eichenrindengerbstoff.

Reinigungsversuche am Rindengerbstoff.

a) Die Thalliumverbindung.

Zu den Versuchen diente der nach Methode Schön hergestellte Gerbstoff; daneben wurde auch ein von E. Merck (Darmstadt) bezogener Eichenrindengerbstoff verwendet. Da letzterer in größerer Menge zur Verfügung stand, aber nicht einheitlich erschien, wurden zunächst Reinigungsversuche damit eingestellt.

Neuerdings hat Freudenberg[2]) für diese Zwecke das Thalliumkarbonat empfohlen.

Die Thalliumverbindung des Eichengerbstoffs erwieß sich aber zur Reinigung weniger geeignet, da der zurückgewonnene Gerbstoff noch ziemlich unrein erschien.

b) Reinigung über das Kaliumsalz und das Bleisalz.

Einer anderen Reinigungsmethode wurde die Beobachtung Schön's zu Grunde gelegt, wonach der Gerbstoff mit alkoholischem Kaliumacetat ein in Alkohol schwerlösliches, in Wasser leicht lösliches Kaliumsalz gibt. Es wurde versucht, durch Fällen des Kaliumsalzes mit Bleiacetat einen einheitlichen Stoff zu gewinnen.

Zunächt wurde der in absolutem Alkohol gelöste Gerbstoff Merck (10%ige Lösung) mit einer einprozentigen alkoholischen Kaliumacetatlösung solange versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Nach sorgfältigem Dekantieren mit Alkohol wurde das Kaliumsalz in Wasser gelöst und

---

[1]) B. 54, 1204 (1921).
[2]) B. 52, 1511 (1919).

mit einer 5%igen wässrigen Bleiacetatlösung in geringem Ueberschuß versetzt. Es fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der nach wiederholtem Auswaschen mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt wurde. Das Filtrat, welches den Gerbstoff enthielt, wurde sodann im Vakuum eingetrocknet; der Rückstand ließ bei der Kapillaranalyse nur noch geringe Farbenunterschiede erkennen.

c) Fraktionierte Fällung des Gerbstoffes mit Bleiacetat.

Als beste Reinigungsmethode erwieß sich aber eine fraktionierte Fällung des Gerbstoffs mit Bleiacetat, wie sie Grabowski bereits anwandte. Es wurde folgendermaßen verfahren:

15 g Gerbstoff wurden in 400 ccm Wasser gelöst und solange mit einer 5%igen Bleiacetatlösung versetzt, bis der zuerst entstehende braune Niederschlag eine schwefelgelbe Farbe zu zeigen begann. Hierzu waren 30 ccm Bleilösung erforderlich. Zum Filtrate fügte ich dann solange Bleiacetat hinzu, als noch etwas ausfiel. Der Bleiniederschlag wurde nach häufigem Dekantieren mit Wasser durch Schwefelwasserstoff zerlegt und im Vakuum eingetrocknet. — Zwecks Entfernung von noch anhaftenden Mineralbestandteilen löste ich 10 g des auf letzte Weise gereinigten Gerbstoffs in 50 ccm Alkohol, filtrierte von etwas Ungelöstem ab und setzte soviel trocknen Aether zu, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöste. Das Filtrat lieferte nach dem Eindampfen im Vakuum ein Präparat, das nach der Kapillaranalyse sich als einheitlich erwieß.

Der auf diese Weise gereinigte Gerbstoff „Merck“ wurde zum Teil vergleichsweise zu den Untersuchungen herangezogen.

Die beiden Präparate werden als Eichenrindengerbstoff „Schön“ und Eichenrindengerbstoff „Merck“ bezeichnet werden.

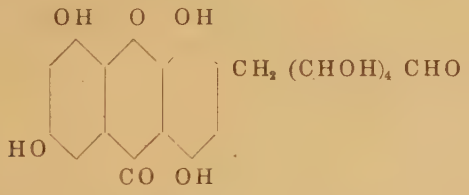
A.) Untersuchungen mit dem freien Gerbstoff.

I.) Acidität und Kaliumsalz der Gerbstoffe „Schön" und „Merck".

a) Acidität.

Zur Kennzeichnung der Einheitlichkeit eines amorphen Stoffes ist man neben der Kapillaranalyse auf analytische Daten angewiesen. Unter diesen spielt bei den Gerbstoffen die Acidität und die Fähigkeit, Metallverbindungen zu liefern, eine erhebliche Rolle. Ihr Säurecharakter wird meist durch Phenolhydroxyle hervorgerufen. Diese zeigen an sich nur schwach sauren Charakter; letzterer kann aber durch ihre Häufung verstärkt werden.

Die einzelnen Stoffe verhalten sich beim Titrieren sehr verschieden, z. B. läßt sich das Mangin[1]), die Muttersubstanz des Indischgelb



in der Kälte als zweibasische, in der Hitze als vierbasische Säure titrieren.

Die Ellagsäure

gibt beim Titrieren in heißer Glyzerinlösung Werte, die entweder auf eine Öffnung der beiden Laktonbindungen, wahrscheinlich aber darauf hindeuten, daß zwei Phenolhydroxyle ausgeprägt sauer sind.

Zunächst wurde die Acidität des gereinigten Gerbstoffes „Merck" bestimmt, um sie mit der des Schön'schen Präparates zu vergleichen.

---

[1]) W. Wiechowski, C. 1923, III, 394.

Es wurde 1 g in 40 ccm Wasser gelöst und so lange mit N/10-Natronlauge versetzt, bis beim Tüpfeln auf Lackmuspapier keine saure Reaktion mehr angezeigt wurde. Hierzu verbrauchte ich 18 ccm N/10-Natronlauge, während im analogen Falle beim Gerbstoff „Schön" 19,1 ccm erforderlich waren. Kohlendioxyd wird durch die beiden Gerbstoffe aus Natriumbikarbonat nicht frei gemacht.

Auch Körner[1]) schließt das Vorhandensein von freien Karboxylgruppen aus.

b.) Kaliumsalz des Gerbstoffes „Merck" u. „Schön".

Ein Gramm Eichengerbstoff „Merck" wurde in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer 5%igen alkoholischen Lösung von Kaliumacetat solange versetzt, bis kein Niederschlag mehr ausfiel. Letzterer wurde nach häufigem Dekantieren mit Alkohol abgesaugt, in einigen ccm Wasser gelöst, sodann mit Alkohol wieder ausgefällt und nach dem Sammeln auf einem Filter bei 100° getrocknet. 0,0725 g gerbsaures Kalium gaben 0,0125 g K_2SO_4. Das Kaliumsalz enthielt also: 7,8 % Kalium.

Das aus Schön'schem Gerbstoff hergestellte Kaliumsalz ergab einen Gehalt von 7,7 % Kalium.

2.) Abbauversuche am Rindengerbstoff (Schön).

a) Saure Hydrolyse.

Zunächst wurde ein Abbau mit heißer, 2%iger Schwefelsäure ausgeführt, wobei außer großen Mengen von Gerbstoffrot einige Prozente Ellagsäure, aber keine Gallussäure erhalten wurden. Dies Ergebnis war nicht überraschend, da die Farbenreaktion auf gebundene Ellagsäure[2]) schwach positiv war. Auffallend war die sich nur langsam vollziehende Abtrennung der Ellagsäure. Bei früheren Untersuchungen ist bei diesem Prozeß keine Ellagsäure erwähnt, was seinen Grund vielleicht darin hat, daß sie in dem Gemisch mit den Phlobaphenen nicht auffiel. Sie

[1]) Fahrion, Neuere Gerbemethoden S. 63 (1915), Vieweg, Braunschweig.

[2]) Procter-Paessler, Leitfaden für gerberei-chemische Untersuchungen S. 78 (1901).

ließ sich aber daraus nach den Angaben Freudenberg's durch Behandeln mit Pyridin isolieren. Zucker konnte unter den Reaktionsprodukten der Hydrolyse nicht aufgefunden werden.

Die Hydrolyse wurde folgendermaßen ausgeführt:

5 g Gerbstoff „Schön" wurden mit 80 ccm 2%iger Schwefelsäure 18 Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt. Nach Verlauf von 3 Stunden schieden sich am Boden des Kolbens geringe Mengen winziger Kristalle ab, deren Menge sich im Laufe der Hydrolyse noch etwas vermehrte. Nach dem Erkalten wurde filtriert. Der Filterrückstand, der außer den Kristallen in der Hauptsache dunkle Massen enthielt, gab deutlich die Griesmayersche Reaktion auf freie Ellagsäure mit rauchender Salpetersäure. Durch Auskochen des Filterrückstandes mit Pyridin ließ sich die Ellagsäure in ziemlich reinem Zustande erhalten. Nach weiterem sechsmaligen Umkristallisieren aus Pyridin war sie analysenrein. Zur Entfernung des anhaftenden Pyridins wurde sie mit verdünnter Salzsäure, schließlich mit Wasser ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Ihre Menge betrug 0,2 g. 0,13 g bei 120° entwässerte Substanz gaben:

0,2655 g CO_2 und 0,0245 g H_2O,

gef.: C = 55,69 % H = 2,09 %,

ber.: C = 55,62 % H = 1,99 %,

für wasserfreie Ellagsäure: $C_{14}H_6O_8$.

Die von der Ellagsäure und den braunen Massen abfiltrierte, ziemlich dunkel gefärbte wässrige Flüssigkeit wurde 20 Stunden lang im Apparat ausgeäthert. Der Ätherrückstand enthielt noch Spuren von Ellagsäure. — Zwecks Prüfung auf abgespaltene Glukose wurde die wässrige Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Barytlauge annährend neutralisiert, sodann das abgeschiedene Baryumsulfat abfiltriert und das Filtrat so lange mit Bleiessig versetzt, bis nichts mehr ausfiel. Auf den Bleiessigzusatz entstand ein brauner Niederschlag, den ich absaugte. In das klare Filtrat leitete ich zur Entfernung des überschüssigen Bleies Schwefelwasserstoffgas ein und filtrierte wieder. Das Filtrat gab mit Eisenchlorid keine Färbung.

Die wässrige Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade eingedunstet und bei 100° getrocknet. Der Rückstand wog 0,1 g, reduzierte Fehling'sche Lösung nur schwach, schmeckte aber herbe, war optisch inaktiv und bildete kein Osazon.

Anhaltspunkte für das Vorliegen eines Glykosids konnten beim Rindengerbstoff „Schön" demnach nicht gefunden werden

Das gleiche Ergebnis lieferte die saure Hydrolyse des Gerbstoffes „Merck".

Frühere Glukosefunde sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei der Gerbstoffherstellung die restlose Entfernung beigemengten Zuckers schwierig ist. Auch Pentosane[1]) haften den Gerbstoffen mitunter hartnäckig an und können Zucker vortäuschen.

b) Eine Reduktion des Rindengerbstoffs mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor, teils unter Druck, teils an der Luft ausgeführt, führte zu keinem greifbaren Ergebnis.

c) Zinkstaubdestillationen lieferten geringe Mengen eines grünen Öles, welches mit Eisenchlorid keine Färbung gab, dessen Geruch aber an Phenole erinnerte. Es ließ sich nicht in einen kristallisierten Zustand bringen.

d) Kalischmelze.

In der Einleitung war bereits darauf hingewiesen, daß der Eichengerbstoff seit dem Befunde Grabowskis zu den Phloroglucingerbstoffen gerechnet wurde, obwohl die Beobachtung nur einmal gemacht und nur Spuren dieser Stoffe aufgefunden waren. Bei der Wichtigkeit dieser Frage erschien es notwendig, diesen Befund an meinem Präparate nachzuprüfen. Die Kalischmelze wurde folgendermaßen ausgeführt:

5 g Gerbstoff „Schön" wurden in einem Nickeltiegel mit 15 g Kaliumhydroxyd und 5 g Wasser bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt und nach dem Erkalten in

[1]) Dekker, die Gerbstoffe S. 423 (1913).

100 ccm Wasser gelöst. Die entstandene tiefbraune Lösung wurde sodann mit Salzsäure angesäuert, mit Soda neutralisiert und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die Ätherextraktion enthielt nur eine winzige Menge eines amorphen, braunen Stoffes, der in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung gab. — Sodann wurde die wässrige, ausgeschüttelte Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und ebenfalls ausgeäthert. Nach Verdampfen des Äthers hinterblieb ein geringer, bräunlicher Rückstand, der mit Eisenchlorid keine Reaktion gab.

Bei einem zweiten Versuche wurde die Schmelze 15 Minuten lang in Fluß gehalten. Es ließen sich aber auch in diesem Falle keinerlei Spuren von Phloroglucin und Protocatechusäure nachweisen.

Der Eichenrindengerbstoff „Merck" lieferte bei der Kalischmelze das gleiche Ergebnis.

Mittlerweile ist dieselbe Beobachtung von Freudenberg und Vollbrecht beim Blattgerbstoff der Eiche gemacht worden.

Nach diesem Ergebnis dürfte sich der früher vermutete Zusammenhang zwischen Catechin und Eichenrindengerbstoff nicht mehr aufrecht erhalten lassen.

B.) Untersuchungen mit dem Methylderivat des Rindengerbstoffes.

I.) Methylierung des Rindengerbstoffs.

Zu weiteren Abbauversuchen schien das Methylderivat geeigneter zu sein. Die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen sind darin unwirksam gemacht. Eine Phlobaphenbildung konnte bei Spaltversuchen nicht eintreten, solange die Methyläthergruppen erhalten blieben.

Das Methylderivat (Schön) gab keine Reaktion mit Eisenchlorid, es war aber dennoch in Alkali löslich; dies veranlaßte mich, es wiederholt mit Diazomethan zu behandeln. Es wurde in der Tat hierdurch ein Ansteigen des Methoxylgehaltes erreicht. Bei der Methylierung wurden die neuesten Erfahrungen Herzigs[1]) berücksichtigt.

[1]) B. 56, 221 (1923).

Erschöpfende Methylierung des Methylderivates „Schön".

Zu 3 g Methylderivat (Schön), die in 60 ccm Aceton gelöst waren, wurden im Verlaufe von drei Tagen dreimal je 50 ccm einer ätherischen, durch einen Aufsatz dephlegmierten Diazomethanlösung hinzugefügt. Nachdem das Diazomethan noch weitere zwei Tage unter häufigem Schütteln eingewirkt hatte, wurde es abdestilliert und der Rückstand in wenig Aceton aufgelöst. Diese Lösung goß ich in dünnem Strahl unter Rühren in 400 ccm Wasser, wobei sich das in Wasser unlösliche Methylderivat in äußerst feiner Verteilung abschied. Nach dem Absaugen und Trocknen bei 100° stellte es ein graugelbes Pulver dar, welches sich in verdünnter Natronlauge im Gegensatz zu Schön's Präparat nicht mehr löste.

Es gab in alkoholischer Lösung weder mit Eisenchlorid, noch mit alkoholischem Blei- bzw. Kaliumacetat Niederschläge. Abgesehen von der Unlöslichkeit in Natronlauge zeigt das Methylderivat die gleiche Löslichkeit, wie es Schön beschrieben hat.

a) Optisches Verhalten.

Die von Schön beobachtete Linksdrehung konnte bei dem erschöpfend methylierten Eichenrindengerbstoff nicht mehr gefunden werden. Es ist anzunehmen, daß Schön's Präparat von geringen Mengen eines optisch aktiven Stoffes begleitet gewesen ist.

Bei Ausführung einer Methoxylbestimmung wurden die Erfahrungen verwertet, die bei der Ellagsäure, welche sich hierbei dem Eichengerbstoff[1]) ähnlich verhält, gemacht sind. Es wurde eine Jodwasserstoffsäure von d = 1,99 verwandt, und 6% Essigsäureanhydrid zugegeben.

Die Methoxylbestimmungen wurden nach Zeisel ausgeführt:

	Gefunden:		
Methylierter Gerbstoff	AgJ	OCH_3	OCH_3 im Durchschnitt
0,1503	0,3702	32,51 %	
0,1129	0,2816	32,88 %	32,8 %
0,1005	0,2526	32,85 %	

[1]) Dissert. H. Bestehorn, Göttingen 1924

Der Methoxylgehalt war also von 19,9 % auf 32,8 % gestiegen und blieb dann konstant.

c) Elementaranalyse.

1. 0,2093 g Sbst.: 0,4842 g CO_2 und 0,1168 g H_2O,
2. 0,1110 g Sbst.: 0,2567 g CO_2 und 0,0619 g H_2O

im Mittel

C : 63 %
H : 6,3 %
O : 30,7 %

Um die Einheitlichkeit des Methylderivates weiter darzutun, wurden 2 g fraktioniert gefällt.

d) Versuch der Fraktionierung des vorher beschriebenen Methylderivates vom Eichenrindengerbstoff „Schön".

2 g Methylderivat wurden heiß in 8 ccm Aceton gelöst. Nach einigem Stehen schied sich ein amorphes Pulver aus, welches nach Absaugen und Auswaschen mit Wasser bei 100° getrocknet wurde. Es wog 0,7 g (Fraktion 1). — Der in Aceton gelöst gebliebene Anteil wurde durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung gebracht. Sein Gewicht betrug nach dem Trocknen bei 100° 1,2 g (Fraktion 2).

Untersuchung der beiden Fraktionen:

	Menge	OCH_3 %
Ausgangsmaterial:	2,0 g	32,8 %
Fraktion 1:	0,7 „	32,82 %
Fraktion 2:	1,2 „	32,79.

Ein Unterschied im Methoxylgehalt beider Fraktionen konnte demnach nicht festgestellt werden.

e) Isolierung einer konstant zusammengesetzten Fraktion aus zwei verschiedenen Eichenrindengerbstoffen durch Methylierung.

Zur Methylierung wurde nun ebenfalls Merck'scher Eichenrinden-Rohgerbstoff verwendet.

Das damit erhaltene Methylderivat war nur zu 50 % in Aceton löslich. Die Analyse der beiden Anteile ergab:

α. In Aceton leicht löslicher Teil:

a) 0,151 g Sbst.: 0,3757 g AgJ = 32,8 % OCH_3.
b) 0,2 g „ : 0,4583 g CO_2 und 0,1075 g H_2O (62,5 % C, 5,95 % H).
c) 0,12 g „ : 0,2749 g CO_2 und 0,0545 g H_2O (62,5 % C, 6 % H).

demnach im Mittel:

C : 62,5%

H : 5,97%.

β. In Aceton schwer-, bis unlöslicher Teil:

a) 0,112 g Sbst.: 0,1527 g AgJ = 18% OCH_3

b) 0,89 g Sbst.: 0,0089 g Asche

entsprechend 1%.

Vergleich dieser Zahlen mit denen des Schön'schen Methylderivates:

	C%	H%	CH_3O%
Methylderivat „Merck" in Aceton ll. Anteil:	62,5	5,97	32,8.
Methylderivat „Schön" (erneut methyliert):	63	6,3	32,8.

Der methoxylarme Anteil des Merckschen Gerbstoffs ist als phlobaphenisiert zu betrachten. Durch die Methylierung läßt sich die Menge bestimmen.

Die gut übereinstimmenden analytischen Daten von zwei Präparaten verschiedenen Ursprungs lassen erkennen, daß das in Aceton lösliche Methylderivat ein ziemlich einheitlicher Stoff zu sein scheint.

Die von Schön gefundenen Daten bedurften zunächst einer Berichtigung.

Es ergaben sich dabei folgende Zahlen:

f) Molekulargewichtsbestimmungen des erschöpfend methylierten Gerbstoffs „Schön".

Zunächst wurde das Molekulargewicht nach der Methode der Siedepunktserhöhung — Aceton als Lösungsmittel — bestimmt Es wurde der von E. Rupp modifizierte Beckmannsche Apparat verwandt. Die Berechnung des Molekulargewichtes geschah nach der Formel:

$$M = \frac{k \cdot 100 \cdot g}{d \cdot l}$$ wobei k = Konstante der molekularen Siedepunktserhöhung, g = die Anzahl Gramm der zu untersuchenden Substanz, d = die beobachtete Siedepunktserhöhung und l = die Anzahl Gramm des angewendeten Lösungsmittels bedeutet. — Das angewandte Aceton war durch Destillation über Kaliumpermanganat und Trocknen über Calciumchlorid frisch gereinigt.

Molekulargewichtsbestimmung des Methylderivats durch:

1. Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel		g	d	k	M (Mol. Gew.)	M (im Mittel)
1. Aceton	12,1	0,411	0,024	17,1	2420	2506
2. Aceton	11,5	0,401	0,023	17,1	2592	

Im Durchschnitt wurde für das Molekulargewicht die Zahl 2506 gefunden, während Schön unter gleichen Bedingungen eine Molekulargröße von 3504 ermittelte.

2. Gefrierpunktserniedrigung.

Zur Bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung erwieß sich die Methode nach K. Rast[1]) als zweckmäßig, bei der Campher mit seiner hohen Depressionskonstante als Lösungsmittel verwendet wird. Zuvor führte ich eine Bestimmung mit einem bekannten Stoffe (Methylacetanilid) aus.

Die Berechnung erfolgte wieder nach der Formel $M = \frac{k \cdot 100 \cdot g}{d \cdot l}$, worin k die Konstante der molekularen Gefrierpunktserniedrigung (für Campher = 400) ist.

Molek.-Gew.-Bestimmung nach Methode „Rast".

Lösungsmittel	g	d	k	Mol.-Gew.
Name	Gramm			
Campher	0,11	0,0094	2°	400	1709
	0,10	0,0116	3°	400	1546
	0,10	0,006	1,5°	400	1600

Der Schmelzpunkt des Camphers lag bei 178°. Schön fand kryoskopisch, Naphthalin als Lösungsmittel, 1838,3. Das Methylderivat verhält sich also in Campher ähnlich wie in Naphtalin. In Aceton wird ein höheres Molekulargewicht gefunden.

[1]) B. 55, 1051 (1922).

Ableitung der Molekulargröße des Rindengerbstoffs.

Für die Zusammensetzung des Rindengerbstoffs erhält man durch Umrechnung aus dem Methylderivat folgende Zahlen:

C : 59 %
H : 4,9 %
O : 36,1 %

Als Quotienten ergeben sich daraus:

C : H : O — 4,916 : 4,9 : 2,26
2,175 : 2,168 : 1.

Aus der Methoxylzahl, den Molekulargewichten und Elementaranalysen des Methylderivates kann man Molekularformeln und die Anzahl der Phenolhydroxylgruppen des freien Gerbstoffs berechnen. Da man jedoch bei den Molekulargewichtsbestimmungen mit erheblichen Fehlern rechnen muß, sind folgende Formeln möglich:

Methylierter Gerbstoff	Mol Gew. des methyl. Gerbstoffs ber.	gef.	Mol. Gew. des Gerbst.	Zahl der CH_3O-Gruppen
$C_{71,8}\ H_{53,7}\ O_{15}\ (OCH_3)_{18}$	1716	1709	1464	17,7
$C_{65,2}\ H_{49}\ O_{14}\ (OCH_3)_{16}$	1549	1546	1325	16,3
$C_{67,4}\ H_{50,2}\ O_{14}\ (OCH_2)_{17}$	1605	1600	1367	16,98

Elementaranalysen von Gerbstoffen amerikanischer Eichen.

Im Vorstehenden waren für die Elementarzusammensetzung des Rindengerbstoffs folgende Zahlen abgeleitet:

C : 59 %
H : 4,9 %
O : 36,1 %

Ähnliche Werte erhielt der amerikanische Chemiker Trimble[1]) (1892—94) durch direkte Elementaranalyse von zahlreichen, selbst dargestellten Präparaten.

[1]) Dekker, die Gerbstoffe S. 404 (Berlin).

Zur Darstellung seiner Gerbstoffe benutzte Trimble botanisch richtig bestimmtes Material und bot, wie auch Dekker[1]) hervorhebt, alles auf, um reine Präparate zu erhalten.

Die von Trimble gefundenen Zahlen kommen denen aus dem Methylderivat für den Eichenrindengerbstoff abgeleiteten nahe, wobei natürlich nicht gesagt sein soll, daß die Gerbstoffe der verschiedenen Eichen identisch seien.

Pflanzenart	C%	H%
Quercus Prinus	59,7	5,1
„ Coccinea	59,6	5,0
„ Tinctoria	58,9	5,0
„ Robur	59,8	5,1
„ Phellos	57,8	5,1
Aus dem Methylderivat des Eichenrindengerbstoffs berechnet:	59,0	4,9

Zur Kenntnis der Sauerstoffatome im Rindengerbstoff.

Von den Sauerstoffatomen des Eichengerbstoffs waren aus den Methoxylzahlen und Elementaranalysen etwa die Hälfte als phenolisches Hydroxyl berechnet Carboxylgruppen können nicht vorhanden sein, weil der freie Gerbstoff aus Natriumbicarbonat keine Kohlensäure frei macht.

Da Bestehorn[2]) glaubt, daß Beziehungen des Eichenholzgerbstoffs zur Ellagsäure bestehen, könnte man auch hier an eine solche denken und das Vorhandensein von Laktongruppen in Eichenrindengerbstoff vermuten.

Auch Nierenstein[3]) und Powarnin[4]) nehmen die Anwesenheit von Laktongruppen in pflanzlichen Gerbstoffen an und messen ihnen eine wesentliche Bedeutung für den Gerbeprozeß bei.

Für den Nachweis von Laktongruppen mußte das Methylderivat geeignet erscheinen. Dieses hätte bei der erneuten Methylierung mit Dimethylsulfat in alkalischer

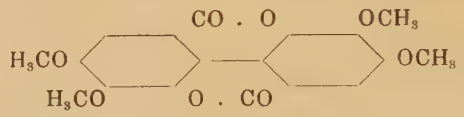
---

[1]) l. c.
[2]) H. Bestehorn, Dissert. Göttingen 1924.
[3]) Colleg. 1904, 399. Colleg. 1905, 21, 221.
[4]) Colleg. 1914, 633.

Lösung nach Öffnung der Laktongruppen eine höher methylierte Verbindung liefern müssen.

Zunächst wurde zur Orientierung mit der Ellagsäure gearbeitet. Letztere wurde aus Tannin nach den Angaben von Trunkel[1]) hergestellt.

Durch Diazomethan wurden die vier Phenolhydroxylgruppen der Ellagsäure methyliert, wobei der Tetramethyläther entsteht. Er enthält noch zwei Laktongruppen, die



durch Kochen mit N/2-Kalilauge und Rücktitration sich quantitativ bestimmen ließen.

0,1195 g verbrauchten 1,4 ccm N/2-Kalilauge (Tüpfeln auf Lackmus) gleich einem Äquivalentgewicht von 170,7. Theorie 179.

Herzig und Mitarbeiter[2]) haben die Tetramethylellagsäure durch Behandeln mit Jodmethyl und Alkali weiter methyliert und einen Di-Ätherester erhalten, der sich durch Zunahme von 20,48% Methoxyl vom Ausgangsmaterial unterscheidet.

Versuche, im Methylderivat des Eichenrindengerbstoffs Laktongruppen nachzuweisen.

1. Titration: Nach dem Kochen des Methylderivats mit N/2-Kalilauge (wässrig wie alkoholisch) wurde stets das gesamte Alkali zurücktitriert.

2. Versuch mit Alkali und Dimethylsulfat: 0,7 g Methylderivat wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 10 g einer 10%igen Kalilauge 40 Minuten lang am Rückflußkühler erhitzt; sodann fügte ich 2,24 g Dimethylsulfat hinzu und erhitzte weiter 15 Minuten lang. Zusatz von Alkali und Dimethylsulfat wurden noch zweimal wiederholt. Die tiefbraun gefärbte Lösung goß ich sodann in dünnem Strahl in 150 ccm Wasser, wobei

[1]) Ar, 248, 204 (1910).
[2]) M. f. Ch. 29, 267 (1908).

sich ein gelbbraunes amorphes Pulver abschied, welches nach Absaugen und Abwaschen bei 100° getrocknet wurde.

Eine weitere Reinigung geschah durch nochmaliges Auflösen in wenig trocknem Aceton und Wiederausfällen mit Wasser.

Um zu prüfen, ob eine Laktonöffnung eingetreten war, wurde je eine Methoxyl- und Molekulargewichtsbestimmung ausgeführt, die aber beide die gleichen Werte wie das Ausgangsmaterial ergaben.

a) Methoxylbestimmung:

0,1111 g Sbst. (bei 100° getrocknet):
0,2752 g AgJ = 32,69% OCH_3.

b) Molekulargewichtsbestimmung:
0,0103 g Substanz (bei 100° getrocknet), in 0,121 g Campher gelöst, gaben eine Depression von 2°, woraus sich ein Molekulargewicht von 1702 berechnet.

3. Versuch mit Alkali und Jodmethyl: 0,5 g Methylderivat wurden in 3 ccm Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 1 g Kaliumhydroxyd und 3,79 g Jodmethyl in einem Bombenrohr 12 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen und in gleicher Weise aufgearbeitet wie beim vorhergehenden Versuch.

0,1181 g Sbst. (bei 100° getrocknet):
0,298 g AgJ
= 33,3% OCH_3.

Demnach war auch in diesem Falle keine weitere Methylierung erfolgt.

Die Anwesenheit von Lakton-, sowie alkoholischen Hydroxylgruppen hat also nicht bewiesen werden können.

Die Beständigkeit des Methylderivats gegen Alkali ist sehr auffällig. In siedender 30%iger Kalilauge ist es unlöslich und verfärbt sich nur etwas bräunlich. Beim Einkochen der Mischung tritt allmähliche Lösung ein.

Beim Ansäuren fällt ein sehr dunkel gefärbter Körper aus, der in allen Lösungsmitteln, auch Natronlauge und

Pyridin, unlöslich ist und äußerst hartnäckig 30% Mineralbestandteile festhält. Er scheint ein Produkt sehr tief greifender Zersetzung zu sein.

h) Prüfung auf Ketogruppen.

Weiterhin konnte man an das Vorhandensein von Ketogruppen im Gerbstoffmolekül denken. Von früheren Forschern ist diese Vermutung verschiedentlich ausgesprochen, teilweise hat man[1]) auch mit Hydroxylamin stickstoffhaltige Produkte erhalten. Da aber die Präparate der älteren Autoren vielfach unrein waren, sind diese Befunde nicht eindeutig.

Im Methylderivat mußten Ketogruppen noch unverändert vorliegen. Es wurde versucht, mit Hydroxylamin bzw. Semikarbazid stickstoffhaltige Produkte zu erhalten, was aber nicht gelang.

Über die Natur der nicht phenolischen Sauerstoffatome hat sich etwas Positives nicht ergeben.

2) Abbauversuche am Methylderivat vom Eichenrindengerbstoff „Schön".

a) Trockene Hochvakuumdestillation des Methylderivates.

Bei der trockenen Destillation des Rindengerbstoffes waren von Etti[2]) Brenzkatechin und Brenzkatechin-Dimethyläther als Spaltprodukte gefaßt. Schön hatte das Methylderivat im gewöhnlichen Vakuum dem gleichen Prozeß unterworfen. Er dachte dabei die entsprechenden methylierten Abbauprodukte zu bekommen, was ihm aber nicht gelungen war.

Da bei solchem Prozeß die Größe des Vakuums eine Rolle spielt, so konnte es eventuell aussichtsreich sein, in einem Hoch- bezw. stark verminderten Vakuum (1 mm) eher den hochmolekularen Stoff zu spalten, bzw. eine Trennung verschieden flüchtiger Stoffe herbeizuführen. Leider erfüllte sich auch diese Hoffnung nicht.

---

[1]) B. 16, 2710 (1883).
[2]) Wien. Mon. Hefte f. Chemie 1880, 1 262-278.

Von 0,4938 g Methylderivat gingen bei einer allmählich bis zu 320° ansteigenden Temperatur und einem Druck von 1 mm 0,0929 g eines grünen Öles über, aus dem sich nach längerem Stehen nur winzige Mengen Kristalle abschieden, die zur weiteren Charakterisierung nicht genügten.

Die Hauptmenge 0,4009 g blieb in der Retorte kohlig zurück.

b) Saure Hydrolyse des Methylderivats.

Die hydrolytische Spaltung des methylierten Gerbstoffs wurde zunächst mit Salzsäure versucht.

0,6 g Substanz wurden mit 20 ccm Wasser und 5 ccm N/1-Salzsäure versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde am Rückflußkühler erhitzt und nun gerade soviel Methylalkohol hinzugefügt, daß sich die Substanz auflöste. Nach zehnstündigem Erhitzen wurde heiß filtriert und das Filtrat in viel Wasser gegossen; dabei schied sich ein gelbbraunes amorphes Pulver aus, welches durch Umlösen in Aceton gereinigt wurde.

Das so erhaltene Produkt gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Blaufärbung. Jedenfalls enthielt es keine teilweise methylierte Ellagsäure, die bei der Abspaltung hätte entstehen können. Bei der Hydrolyse des freien Gerbstoffes war das Auftreten von Ellagsäure beobachtet worden.

Je eine Methoxyl- und eine Molekulargewichtsbestimmung wurden ausgeführt.

1) Methoxylbestimmung:

0,1005 g Sbst.: 0,2500 g AgJ = 32,8% OCH_3.

2) Molekulargewichtsbestimmung:

0,0063 g Sbst., in 0,05 g Campher gelöst, gaben eine Depression von 3°, woraus sich ein Molekulargewicht von 1678 berechnet.

Es war also in saurer Lösung keine Spaltung erzielt

Der gleiche Versuch, im Bombenrohr bei 130° ausgeführt, ergab nur kohlige Massen.

Kalischmelze des Methylderivats.

Auch die Kalischmelze des Methylderivats lieferte außer geringen Mengen Essigsäure keine kristallinischen Spaltprodukte. Sie wurde mit dem Methylderivat hauptsächlich deshalb ausgeführt, weil dieses von größerer Reinheit war als der Gerbstoff.

III. Eichenblattgerbstoff.

Die vorstehenden Unternehmungen hatten zu keinem Einblick in den Aufbau des eigentlichen Gerbstoffs geführt. Die Abbaureaktionen griffen entweder nicht an, oder sie veranlaßten einen völligen Zerfall des hochmolekularen Eichenrindengerbstoffs.

Von weiteren Versuchen wurde daher zunächst Abstand genommen und nach einem anderen Ausgangsmaterial gesucht, in der Hoffnung, hier eher kristallisierte Stoffe zu fassen.

Feist und Schön[1]) hatten auf die Möglichkeit hingewiesen, daß in den Eichenblättern ein zur Herstellung des Gerbstoffs geeigneteres Ausgangsmaterial vorliegen könnte, wofür zahlreiche andere Beispiele bekannt sind.

Bisherige Arbeiten über den Eichenblattgerbstoff.

Der Gedanke, den Gerbstoff der Eichenblätter zu verwenden, ist nicht neu.

Im Jahre 1768 wurden die Blätter als Ersatz der Eichenrinde durch Lavoisier und im Jahre 1825 von neuem von Swayne[2]) empfohlen.

Im Jahre 1875 hat Oser[3]) den Eichenblattgerbstoff quantitativ bestimmt. Er fand bei Blättern von Querc. cerris und Querc. ped. im Sommer den größten Gerbstoffgehalt; gegen den Winter hin nahm er ab (März bis Mai 6%, Juni bis September 7,5%, Oktober bis November 6%).

Den Blattgerbstoff zu isolieren hat er nicht versucht; eine saure Hydrolyse führt er mit einem wässrigen Blatt-

[1]) Ar 258, 317 (1920).
[2]) Polytechn, Journ. von J. G Dingler, 1825, Stuttgart.
[3]) Wien. Akad. Ber. 72, 165.

extrakt aus, wobei er Ellagsäure absondern kann. Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob die Ellagsäure chemisch gebunden oder bloß beigemengt ist.

A. Untersuchungen mit dem freien Eichenblattgerbstoff.

Herstellung des Blattgerbstoffs.

Als Ausgangsmaterial dienten die im Monat August geernteten Blätter von Quercus Robur, Var. sessiliflora. Die Verarbeitung sollte zugleich zu einer Isolierung der einzelnen Blattinhaltsstoffe führen. Am geeignetsten erschien dazu die bereits von Schön bei der Herstellung des Rindengerbstoffs angewendete Methode.

150 g in dünner Schicht bei etwa 50° innerhalb einer halben Stunde getrocknete und feingepulverte Blätter[1]) wurden in einem Soxhletschen Extraktionsapparat erschöpfend hintereinander mit Benzol, Chloroform, Äther und Aceton extrahiert. Da letzteres den Gerbstoff nur langsam löste, wurde in einem Falle Alkohol angewandt.

Während die Benzol- und Chloroformauszüge nur Chlorophyll und wachsartige Massen enthielten, und mit Eisenchlorid keine Färbung lieferten, wurde die Aether-Extraktion dadurch blau gefärbt. Zur Prüfung auf Gallussäure wurde der Äther verdampft, der Rückstand mit heißem Wasser ausgezogen und der Auszug mit Cyankaliumlösung versetzt. Eine Rotfärbung, die auf Gallussäure hingewiesen hätte, trat nicht ein.

Der vom Wasser nicht gelöste Rückstand wurde sodann mit warmem Eisessig ausgezogen. Nach dem Erkalten schieden sich gelbe Nadeln ab, die nach der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid den für Acetylquercetin[2]) angegebenen Schmelzpunkt von 193° zeigten. Der vom Eisessig nicht gelöste Teil, in dem winzige Mengen von Kristallen eingebettet waren, gab die Griesmayersche Reaktion mit rauchender Salpetersäure auf freie Ellagsäure.

---

[1]) Die Möglichkeit einer Enzymwirkung war bei dieser Trocknungsart nicht ganz ausgeschlossen; sie hat aber nicht stattgefunden, wie später gezeigt wird.

[2]) B. 37,1405 (1904).

Die Aceton-, bezw. Alkoholextraktion enthielt den gesamten Gerbstoff. Beim Eindampfen des alkoholischen Auszuges schied sich in geringen Mengen ein kristallisierter Stoff ab. Nach Absaugen und mehrmaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol stellte er kleine, glänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 235° dar, die zwischen den Zähnen knirschten, schwachsüß schmeckten und mit Eisenchlorid keine Färbung gaben, aber konzentrierte Schwefelsäure bräunten. Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert. Die Substanz war leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Bei der Prüfung auf optische Aktivität zeigte eine 2%ige wässrige Lösung im 1 dcm-Rohr eine Ablenkung von + 0,5° Daraus ergibt sich

$$(\alpha)\ D\,15 = +\ 25^0$$

Alle diese Daten sprechen für Quercit, den sogen. „Eichelzucker". Zum weiteren Beweis hierfür wurde eine Mikro-Elementaranalyse ausgeführt.

24,37 mg Sbst.: 39,32 mg CO_2 und 14,54 mg H_2O

Für $C_6\ H_{12}\ O_5$

Berechnet: C 43,9 : H 7,32.
Gefunden: C 44,00 : H 6,71.

Da die vereinigten Aceton- und Alkoholextraktionen, die den gesamten Gerbstoff enthielten, sich nur schlecht eintrocknen ließen, also höchstwahrscheinlich noch Verunreinigungen enthielten, wurde der Gerbstoff über das Bleisalz (s. S. 10), aus dem er mit Schwefelwasserstoffgas in Freiheit gesetzt wurde, zu reinigen gesucht.

Die wässrigen Lösungen wurden sodann durch ein weitporiges Membranfilter (Zsigmondy)[1]) filtriert und im Vakuum eingedampft. Bei der Herstellung größerer Mengen Blattgerbstoffs wurde die Alkoholextraktion fortgelassen.

[1]) Z. f. anorg. Ch. Bd. 103, 1918. — Sehr häufig hat man Schwierigkeiten, Gerbstofflösungen, die noch durch geringe Verunreinigungen getrübt sind, vor dem Eintrocknen klar zu filtrieren. Diese Schwierigkeiten wurden durch Verwenden von Membranfiltern (Zsigmondy) vermieden. Die geringen Filterrückstände waren in allen Lösungsmitteln, auch Natronlauge und Pyridin, unlöslich, trugen also keinen Gerbstoffcharakter.

Der so gewonnene Gerbstoff enthielt noch 0,5% Mineralbestandteile, die durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther entfernt wurden.

Die Erwartung, auf diesem Wege zu einem kristallisierten Stoffe zu gelangen, erfüllte sich nicht.

Der Gerbstoff stellt ein rotbraunes, amorphes Pulver vor, welches ähnliche Eigenschaften zeigt wie der Rindengerbstoff.

Mai- und Augustblatt-Gerbstoff, bereitet nach Methode Freudenberg.

Im Anschluß an eine inzwischen von K. Freudenberg und E. Vollbrecht[1]) veröffentlichte Arbeit wurden nun nach deren Angaben auch Blätter von Quercus Robur, Var. sessiliflora im Mai gesammelt und, um enzymatische Einflüsse fernzuhalten, vor der Weiterverarbeitung so schnell als möglich in kochendes Wasser gebracht. Dem gleichen Verfahren wurde auch ein Teil der Augustblätter unterworfen, um festzustellen, ob hierdurch ein Präparat von abweichender Zusammensetzung gewonnen wurde. Die weitere Verarbeitung der wässrigen Auszüge wurde nach den Angaben Freudenberg's ausgeführt.

Abhandlung von Freudenberg und Vollbrecht: „Der Gerbstoff der einheimischen Eichen".

Zunächst seien die wichtigsten Daten aus der Abhandlung von Freudenberg und Vollbrecht hier kurz angeführt:

Die Autoren gingen gleichfalls von der Ansicht aus, daß sich in den Blättern im Gegensatz zu Rinde und Holz vielleicht ein einfacher Grundstoff des Eichengerbstoffs — Eichencatechin — vorfinde. Sie gewannen aus Maiblättern einen Gerbstoff, der optisch aktiv war, aber auch amorphen Charakter zeigte. Bei der sauren Hydrolyse fanden sie als Spaltprodukte 18–25% Ellagsäure und

[1]) A. 429, 284 (1922).

5—7% Glukose des Ausgangsmaterials, bei der alkalischen nur Ellagsäure. Der Rest des Gerbstoffs war durch die Hydrolyse so sehr verändert, daß sie eine weitere Verarbeitung aufgaben. Um letzteres zu verhindern, wenden sie eine Fermentspaltung (Aspergillus niger) an. Es gelang ihnen so, aus 60 g Blattgerbstoff 12 g eines als „Grundgerbstoff" oder „Quercussäure" bezeichneten Spaltproduktes herzustellen, das dem Ausgangsmaterial zwar äußerlich ähnlich war, sich aber dadurch von ihm unterschied, daß es bei der Hydrolyse keine Ellagsäure und Glukose mehr abspaltete.

Sie nehmen an, daß im Blattgerbstoff die Quercussäure mit der Ellagsäure esterartig, mit der Glukose in Glukosidbindung vorliege. Sie schließen dies aus dem Verlauf der sauren Hydrolyse, wobei Zucker rascher abgespalten wird als Ellagsäure.

Vergleich des Mai- und Augustblattgerbstoffs.

Eigenschaften der drei Blattgerbstoffe.

Die drei von mir gewonnenen Blattgerbstoffe schienen, der Kapillaranalyse unterworfen, einheitlich zu sein. Stickstoff enthielten sie nicht. Kristallisationsversuche waren erfolglos. Das Aequivalentgewicht wurde durch Tüpfeln mit n/10 Natronlauge auf Lackmuspapier festgestellt.

Es verbrauchte:

1 g Maigerbstoff: 20,1 ccm N/10-Natronlauge = Äquival.-Gew. 497.

1 g Augustgerbstoff: (nach Methode Freudenberg bereitet): 21,2 ccm = Äquival.-Gew. 471.

1 g Augustgerbstoff (durch komb. Extraktionsverfahren bereitet): 22,4 ccm N/10 Natronlauge = Äquival.-Gew. 446.

Die Prüfung auf Methoxyl nach Zeisel fiel bei allen drei Proben negativ aus Die Farbenreaktion auf gebundene Ellagsäure[1]) war beim Maigerbstoff stärker, beim Augustgerbstoff gering. Optische Aktivität ließ sich in einer ver-

[1]) Procter-Paesler, Leitfaden für gerbereichemischen Unters. S. 78 (1901).

dünnten wässrigen Lösung der Augustgerbstoffe nicht feststellen, während Freudenberg und Vollbrecht den Gerbstoff der Maiblätter optisch aktiv fanden.

Das Kaliumsalz der beiden Augustgerbstoffe ergab einen Kaliumgehalt von 10,5% nach dem Verfahren von Freudenberg hergestellt und von 11,9% nach Futtermenger bereitet.

Saure Hydrolyse der drei Blattgerbstoffe.

Bei der sauren Hydrolyse (in gleicher Weise wie beim Rindengerbstoff ausgeführt) spalteten alle drei Präparate Ellagsäure ab, und zwar der Maigerbstoff 14%, die nach den verschiedenen Methoden bereiteten Augustgerbstoffe je 4—5%.

Die Anwesenheit von Glukose war in den Augustgerbstoffen nicht festzustellen.

Die Augustgerbstoffe lassen also trotz verschiedener Darstellung eine Verschiedenheit nicht erkennen, so daß sich enzymatische Einflüsse bei der Trocknung der Augustblätter nicht geltend gemacht haben.

B. Untersuchungen mit dem Methylderivat des Blattgerbstoffs.

1) Versuche, den Eichenblattgerbstoff durch Methylierung in Fraktionen zu zerlegen.

Für die folgenden Untersuchungen wurde nur der mit Hilfe des kombinierten Extraktionsverfahrens bereitete Augustblattgerbstoff verwendet. Die Methylierung wurde, wie vorher beschrieben, vorgenommen. Es zeigten sich hierbei ähnliche Verhältnisse wie beim Rindengerbstoff; es konnten geringe Mengen (etwa 1% des Ausgangsmaterials) einer in Aceton unlöslichen Fraktion isoliert werden, die einen erheblich niedrigeren Methoxylgehalt (15%) hatte, und vielleicht aus methylierten Phlobaphenen bestand, während die in Aceton lösliche Hauptfraktion im Mittel 33,1% Methoxyl ergab, ein Wert, wie er ähnlich beim Rindengerbstoff erhalten war.

1. 0,1117 g Sbst.: 0,2802 g AgJ = 33,01% OCH_3
2. 0,1411 g Sbst.: 0,3546 g AgJ = 33,2% OCH_3

Bei der Methylierung des nach Methode Freudenberg und Vollbrecht bereiteten Augustblattgerbstoffs betrug die in Aceton unlösliche Fraktion etwa 5% des Ausgangsmaterials mit einem Methoxylgehalt von 12%, während die Hauptfraktion wieder 33,1% zeigte.

Da den Freudenberg'schen Präparaten hartnäckig freie Glukose anhaftet, so mußte sie, falls auch meinen Präparaten solche beigemengt sein sollte, bei dem Methylierungsprozeß in Freiheit gesetzt sein. Es wurde aber keine solche gefunden.

Methylderivat des Eichenblattgerbstoffs.

Das Methylderivat war ein amorphes, schwachgelbliches Pulver, welches bei etwa 200° zu schmelzen anfängt und sich höher erhitzt, langsam zersetzt. Seine Kapillaranalyse, Aceton als Lösungsmittel, ließ es einheitlich erscheinen. Es war frei von Mineralbestandteilen und löslich in Alkohol, Aceton, unlöslich in Wasser, Aether, Essigäther und Natronlauge. In alkoholischer Lösung gab es mit Eisenchlorid, alkoholischem Blei- sowie Kaliumacetat keine Niederschläge, woraus auf vollständige Methylierung der Phenolhydroxyle zu schließen war.

Zur Prüfung auf optische Aktivität wurden Lösungen in Aceton, Alkohol und Acetylentetrachlorid verwendet. Obwohl die Lösungen bedeutend lichtdurchlässiger als die des freien Gerbstoffs, also in höherer Konzentration verwendbar waren, konnte in keinem Falle optische Aktivität festgestellt werden.

a) Molekurlargewichtsbestimmungen des methylierten Blattgerbstoffs.

Molekulargewichtsbestimmungen des Methylderivats auf ebullioskopischem Wege in Aceton ergaben im Mittel 2423. (Berechnung vgl. S. 18).

Lösungsmittel Name	Gramm	g	d	k	Mol.-Gew.	
1. Aceton	13,21	0,431	0,023	17,1	2467	i. Mittel:
2. Aceton	12,7	0,3851	0,022	17,1	2379	2423.

Auf kryoskopischem Wege in Campher nach K. Rast wurden folgende Werte ermittelt:

Lösungsmittel Name	Gramm	g	d	k	Mol.-Gew.
Campher	0,112	0,0104	2,5	400	1485
	0,1201	0,0125	3	400	1387
	0,1050	0,0083	2	400	1580

b) Elementaranalyse

des methylierten Blattgerbstoffs.

1. 0,2061 g Sbst.: 0,4390 g CO_2 und 0,0927 g H_2O = 58,1% C. und 5,0% H.
2. 0,1100 g „ 0,2343 g CO_2 und 0,0494 g H_2O = 58,1% C. und 5,0% H.

Demnach im Mittel:

C : 58,1%
H : 5,0%
O : 36,9%

Für den Gerbstoff selbst lassen sich dann die Zahlen ableiten:

C : 53,3%
H : 3,3%
O : 43,4%

Als Quotienten erhält man:

C : H : O = 4,441 : 3,3 : 2,712
1,637 : 1,2168 : 1

Ähnlich wie beim Rindengerbstoff lassen sich aus der Methoxylzahl, den Molekulargewichten und Elementaranalysen des Methylderivates Molekularformeln und die Zahl der Phenolhydroxylgruppen des freien Gerbstoffs berechnen.

Die aus der Berechnung abgeleiteten Zahlen für Methoxylgruppen schwanken zwischen 15 und 17.

Es ergeben sich demnach folgende Zahlen:

Methylierter Gerbstoff	Mol. Gew. des methyl. Gerbstoffs ber.	gef.		Mol. Gew. des Gerbst.	Zahl der CH_3O-Gruppen
$C_{56,3}H_{25,8}O_{18,2}(OCH_3)_{16}$	1482	1485	1484	1258	16
$C_{52,3}H_{23,9}O_{17}(OCH_3)_{15}$	1385	1387		1175	14,84
$C_{58,9}H_{26,8}O_{19}(OCH_3)_{17}$	1566	1580		1331	16,82

2. Abbauversuche am Methylderivat.

Die saure und alkalische Hydrolyse wurde in gleicher Weise ausgeführt wie beim methylierten Rindengerbstoff. Das Methylderivat bleibt dabei völlig unverändert.

Versuche, Lakton-, alkoholische Hydroxyl- sowie Ketogruppen nachzuweisen, verliefen ebenso negativ wie dort.

C.) Grundgerbstoff.

Zu einem Abbauversuch mit Pilzen gab eine ältere Abhandlung Löwes[1]) Veranlassung. Danach geriet ein kalt bereiteter Auszug der Eichenrinde beim Stehen an der Luft in Gärung. Es entwickelte sich Kohlensäure und es schied sich nach Verlauf von mehreren Tagen ein gelblich-weißes Sediment ab, welches aus Ellagsäure bestand. Hierbei handelte es sich offenbar um einen Gärungsvorgang, denn Gerbstofflösungen, in sterilisiertem Zustand aufbewahrt, zeigen solche Zersetzungserscheinungen nicht.

Die Ausführung der Pilzspaltung selbst wurde nach einem Verfahren vorgenommen, wie es Freudenberg und Vollbrecht neuerdings beschreiben. Bei der langen Reaktionsdauer — zwei Monate — färbte sich die Gerbstofflösung unter Abscheidung von Ellagsäure ziemlich dunkel. Der erhaltene Augustblattgrundgerbstoff war dem Maiblattgrundgerbstoff von Freudenberg und Vollbrecht sehr ähnlich, lieferte aber bei der Titration ein Äquivalentgewicht von

[1]) J. pr. 103, 464 (1868).

600 gegenüber 370—400, welches jene gefunden hatten. Ferner trat die Farbenreaktion auf gebundene Ellagsäure noch ein; sie war aber nicht eindeutig. Die Anfangsfarbe war schwach rosa, die Endfarbe schwach grün anstatt blau.

Zwecks Molekular-Gewichtsbestimmung wurde der Grundgerbstoff mit Diazomethan methyliert. Die Methylierung verlief so wie sonst Auch das Methylderivat zeigte dieselben Eigenschaften wie früher.

Während die Molekular-Gewichtsbestimmung beim Blattgerbstoff im Mittel 1484 ergeben hatte, wurde beim methylierten Grundgerbstoff nach K. Rast 1241 gefunden.

0,0121 g Sbst, in 0,13 g Campher gelöst, ergaben eine Depression von 3°.

Freudenberg und Vollbrecht ermittelten die Zusammensetzung ihres Blatt- und Grundgerbstoffs durch direkte Elementaranalyse. Wie sie hervorheben, enthielten die beiden Gerbstoffproben noch ca. 1—2% beigemengten Zucker und 0,2—0,3% Asche.

Die für den durch kombinierte Extraktion gewonnenen Augustgerbstoff nebst Grundgerbstoff, sowie die von Freudenberg und Vollbrecht erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt; zum Vergleich sind noch ein Rindengerbstoff und ein Knopperngerbstoff mit aufgenommen.

	C%	H%	O%	Mol.-Gew.	Acidität: Äquivalent-Gewicht
1. Blattgerbstoff (Futtermenger)	53,3	3,3	43,3	1485—1580 (Methylderivat)	446
2. Blattgerbstoff (Freudenberg)	49,83	4,13	46,04		400—450
3. Grundgerbstoff (Freudenberg)	50,2	3,63	46,17		370—400
4. Knopperngbst. (Löwe)	52,0	3,3	44,7		
5. Rindengerbstoff (Schön bezw. Merck)	58,9	4,9	36,2	1600—1709 (Methylderivat)	523 bzw. 555

Man sieht, daß Eichenrinden- und Eichenblattgerbstoff, wenn auch der Methoxylgehalt beider (32,8 bzw. 33,1% CH_3O) ziemlich nahe bei einander liegt, im Kohlenstoffgehalt erheblich differieren.

Von Interesse ist es, daß Bestehorn[1]) aus Eichenholzgerbstoff ein Methylderivat herstellen konnte, dessen analytische Daten[2]) mit denen meines Blattgerbstoffs recht nahe kommen. Auch ein von Löwe aus Knoppern hergestellter Gerbstoff hat ähnliche Zusammensetzung wie Blattgerbstoff 1.

IV. Zusammenfassung und Schlußfolgerung.

In der vorliegenden Abhandlung ist der Rindengerbstoff der Eiche und der der August- und Maiblätter einem Vergleiche unterzogen worden; hierzu konnten auch die Ergebnisse einer Untersuchung des Eichenholzgerbstoffs[3]) verwertet werden.

Als kristallisierter Stoff wurde gefunden: Quercit (Blätter), Quercetin (Blätter), Spuren von Gallussäure (Holz) neben großen Mengen von freier Ellagsäure (Holz).

Freudenberg und Vollbrecht fanden in dem Maiblattgerbstoff 18—24% gebundene Ellagsäure und daneben 3—7% gebundene Glukose. Ich ermittelte in dem Augustblattgerbstoff nur noch einen Gehalt von 4% Ellagsäure und konnte Glukose darin nicht mehr nachweisen.

Der Augustblattgerbstoff (nachgewiesen am Methylderivat) war optisch inaktiv, auch der nach Schön bereitete Eichengerbstoff ließ nach erschöpfender Methylierung keine Aktivität erkennen, sodaß das Präparat von Schön noch einen optisch aktiven Stoff beigemengt enthalten haben muß.

Bei dem Ellagsäuregehalt (4%) des Augustblattgerbstoffs erschseint es zweifelhaft, ob die Säure gebunden oder frei darin vorliegt, da sie aus dem Methylderivat nicht abspaltbar war.

---

[1]) H. Bestehorn, Dissert. Göttingen 1924.

[2]) Methylderivat des Eichenholzgerbstoffes „Bestehorn". Gef. C 58,15%, H 5,25%, OCH_3 34%. — Methylderivat des Blattgerbstoffes (Augustblätter) „Futtermenger". Gef. C 58,1%, H 5,0%, OCH_3 bis 33,1%.

[3]) H. Bestehorn, Dissert. Göttingen 1924.

Ebenso liegen die Verhältnisse beim Rindengerbstoff. Vom Holzgerbstoff konnte Bestehorn Ellagsäure nicht abspalten. Es scheint demnach, daß in den jungen Eichenblättern der eigentliche Gerbstoff Glukose und viel lose gebundene Ellagsäure enthält; in den Augustblättern kommt Glukose nicht mehr und nur noch wenig Ellagsäure vor. Der Rindengerbstoff weist noch wenig gebundene Ellagsäure auf und der des Holzes ist frei davon; er enthält aber um so mehr freie Ellagsäure.

Der reine Holzgerbstoff würde demnach einem Grundgerbstoff entsprechen, ebenso der der Augustblätter und der Rinde, falls die Ellagsäure diesem nur beigemischt sein sollte.

Die Methylderivate des Augustblattgerbstoffs und des Holzgerbstoffs ergaben gleiche Methoxylzahlen, gleiche elementare Zusammensetzung und ähnliches Molekulargewicht.

Auch das Methylderivat des Rindengerbstoffs liefert ähnliche Methoxylwerte, weist aber höheren Kohlenstoffgehalt auf.

Das Methylderivat des Blattgerbstoffs würde, falls die Ellagsäure nur beigemischt wäre, das Derivat eines Grundgerbstoffs sein. Dies Derivat, sowie das des Rindengerbstoffs, konnte weder durch saure, noch alkalische Hydrolyse zerlegt werden.

Stärkere Eingriffe (Hockvacuum-Destillation, Kali schmelze) führten zu keinem greifbaren Ergebnis.

Letztere bewies jedenfalls, daß dem Eichengerbstoff eine ganz andere Konstitution zu Grunde liegt als dem Catechin, welches bei der Kalischmelze Phloroglucin und Protocatechusäure bildet.

Die Verhältniszahlen von Methoxyl zu Sauerstoff im Rinden-, Augustblatt- und Holzgerbstoff kommen denen der Tetramethylellagsäure nahe. Ebenso weichen im Blatt und Holzgerbstoff die Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff nicht all zu sehr von denen der Tetramethylellagsäure ab; es konnte daher der Gedanke auftauchen, daß diese Gerbstoffe Derivate der Ellagsäure seien.

In Widerspruch hiermit steht der Umstand, daß es bisher nicht gelungen ist, die Natur der Hälfte der Sauerstoffatome im Eichengerbstoff zu charakterisieren; sie müßten als Laktongruppen vorliegen. Der Nachweis ist nicht gelungen.

Der Übergang von Gallussäure in Ellagsäure ist bekannt und kann künstlich durchgeführt werden. Die Pflanze würde dann die fast unlösliche kristallisierte Ellagsäure in einen hochmolekularen leicht löslichen Stoff von Kolloidcharakter überführen, ähnlich wie die reinen Galloylglukosen schwer löslich sind, aber in dem Kolloid Tannin in leichtlöslicher Form vorliegen.

In eine solche Form läßt sich Ellagsäure verwandeln, wie J. Löwe[1]) gezeigt hat, in dem er sie beim Kochen mit Silbernitrat in wässriger Suspension in einen amorphen Stoff verwandelte, der Gerbstoffeigenschaften zeigt; ebenso[2]) entsteht beim Einleiten von Luft in eine alkalische Ellagsäurelösung ein wasserlöslicher Stoff von Gerbstoffcharakter.

V. Über die optische Aktivität des Catechins „Schön".

Im Zusammenhange mit seiner Arbeit über den Eichenrindengerbstoff hatte Schön zu Vergleichszwecken ein Catechin hergestellt und zum ersten Male bei ihm optische Aktivität beobachtet. Über die Herkunft der Catechuprobe, woraus er bereitet war, konnten keine Angaben gemacht werden.

Bald darauf hatte Freudenberg[3]) verschiedene Catechine auf ihr optisches Verhalten geprüft und aus der Art des Drehungsvermögens die Abstammung des Catechins „Schön" zu ermitteln versucht.

Er kommt zu dem Schlusse, daß es sich nach dem Drehungswerte der wässrigen Lösung um ziemlich reines l-Catechin handeln könnte, wenn dem nicht die auch in

[1]) J. pr. 103, 464 (1868).
[2]) H. Bestehorn, Dissert. Göttingen 1924.
[3]) B. 54, 1204 (1921); Z. Ang. 34, 274 (1921).

Alkohol beobachtete Aktivität, die einen ähnlichen Drehungswert ergab, widerspräche, da nach seinen Beobachtungen Catechin in Alkohol nicht wahrnehmbar dreht.

Zur Aufklärung dieses Widerspruchs habe ich[1]) das optische Verhalten dieses Catechins in verschiedenen Lösungsmitteln einer erneuten Prüfung unterzogen und mir drei weitere Catechuproben verschafft, aus denen ich Catechin nach den Angaben von Clauser[2]) bereitete.

Nur zwei der Proben lieferten kristallisiertes Catechin, die dritte nur wenig amorphen Gerbstoff.

Mit den Präparaten wurden folgende Untersuchungen angestellt:

Optische Prüfung der unveränderten Catechine.

	1. Catechin (Münden)	2. Catechin (Pegu) (Cäsar und Loretz)	3. Catechin (Schön)
Lösungsmittel: Wasser, 1 g Sbst. zu 100 ccm gel., 1-dm-Rohr.	Nicht bestimmbar	Nicht bestimmbar	Linksdrehung wahrnehmbar
Lösungsmittel: Alkohol von 96 %, 1 g Sbst. zu 100 ccm gel., 1-dm-Rohr.	0	0	— 0,2° bis — 0,4°
Lsgsmittel: Aceton $d^{15} = 0{,}8$, oder gleiche Raumteile Aceton und Wasser, 1 g Sbst. zu 100 ccm gel., 1-dm-Rohr.	0	0	— 0,3°

Ich habe also bei keiner der beiden neuen Catechinproben optische Aktivität beobachten können, gleichgültig, ob Alkohol, Aceton oder wässriges Aceton als Lösungs-

[1]) B. 55, 942 (1922).
[2]) B. 36, 103 (1903).

mittel Verwendung fand, beim Catechin Schön dagegen den ursprünglichen Befund, die Drehung sowohl in wässriger als auch in alkoholischer Lösung bestätigen können.

Nur sehr verdünnte Lösungen von reinem Catechin sind überhaupt der Beobachtung zugänglich. Ich konnte über eine 1-prozentige Lösung in Alkohol nicht hinausgehen. In Wasser liegen die Verhältnisse noch ungünstiger, da die Schwerlöslichkeit des Catechins in Wasser mit seiner Reinheit zunimmt. Schon eine heiß bereitete 1-prozentige wässrige Lösung kristallisiert bei 14° aus. Unreines Catechin ist in Wasser leichter löslich. Die Lösungen gestatten aber keine Beobachtungen.

Exakte Werte findet man, wenn die Hydroxylgruppen des Catechins durch Veresterung oder Verätherung geschützt werden.

Zu den exakten Beobachtungen wurden die Acetylderivate nach der Angabe von K. Freudenberg hergestellt.

Optische Prüfung der acetylierten Catechine:
Schmelzpunkte der Acetylderivate:

1. Catechin (Münden)	2. Catechin (Pegu) (Cäsar u. Loretz)	3. Catechin (Schön)
132°	156—160°	129—132°

Freudenberg fand:
Gambir-Catechin 132°
Aca-, Pegu-Catechin 156° unscharf

Lösungsmittel: Acetylen-tetrachlorid, 1-dm-Rohr.

1. Catechin (Münden)	2. Catechin (Pegu) (Cäser u. Loretz)	3. Catechin (Schön)
2 g zu 100 ccm gel.: + 0,70	5 g zu 100 ccm gel.: — 0,55	5 g zu 100 ccm gel.: — 1,50
$[\alpha]_D^{15} = +35°$	$[\alpha]_D^{15} = -13°$	$[\alpha]_D^{15} = -30°$

Freudenberg fand:
Gambir-Catechin $[\alpha]_D^{17} = +40{,}6°$
Aca-, Pegu-Catechin $[\alpha]_D^{17} = -11$ bis $-13°$

Aus der Untersuchung der Acetylderivate geht hervor, daß außer dem Catechin Schön auch die beiden anderen optisch aktiv sind.

Um ein Catechin mit Sicherheit auf optische Aktivität zu prüfen, wird man es daher in einen Ester oder Äther zu verwandeln haben.

Die aufgefundene optische Aktivität des Catechins hatte zur Voraussetzung, daß mindestens zwei optisch aktive und eine d-l Form existieren würden. K. Freudenberg[1]) hat nun gezeigt, daß noch weitere aktive Formen bestehen, die er als Epi-Catechine bezeichnet und die auf ein zweites asymmetrisches Kohlenstoffatom schließen lassen.

Das Catechin Schön war früher als weniger reines l-Catechin[2]) bezeichnet worden.

Da aber nach Freudenbergs Untersuchungen l-Catechin in alkoholischer Lösung kein Drehungsvermögen zeigt, führt er die von uns auch in alkoholischer Lösung beobachtete Linksdrehung auf eine Beimengung von l-Epicatechin zurück, welches in Alkohol nach links dreht.

Um die Natur der alkoholischen Hydroxylgruppe zu charakterisieren, wurde als geeignetes Untersuchungsobjekt der Catechintetramethyläther verwendet, der durch Methylierung von Catechin mit Diazomethan in einer Ausbeute von 50—60% erhalten wurde, während Nierenstein[3]) hierbei den Pentametyläther bekommen haben will.

Der Schmelzpunkt des Tetramethyläthers lag bei 144°, wie in der Literatur angegeben; das Präparat zeigte nach Vermischen mit einem mit Dimetylsulfat hergestellten Präparat keine Schmelzpunktsdepression.

Es gelang aber weder durch Bildung von Chromsäureestern[4]), noch durch Oxydationsversuche mit Mercuriacetat die Natur der alkoholischen Hydroxylgruppe aufzuklären.

---

[1]) B. 55, 1734 (1923).
[2]) K. Feist und A. Futtermenger, B. 55, 942 (1922).
[3]) A. 396, 197 (1913).
[4]) B. 47, 324 (1914). B. 56, 1648 (1914).

VI. Einige Derivate der Rufigallussäure.
(Rufigallol).

Etti[1]) hat die Vermutung ausgesprochen, daß dem Eichenrindengerbstoff eine dreifach methylierte, nach Art der Ketonsäure konstituierte Gallylgallussäure von der Formel $C_6H_2(OH)_3COC_6H(OH)_3 \cdot COOH$ zu Grunde liege, sodaß also zwei Moleküle Gallussäure unter Kernacylierung in Reaktion getreten seien.

Wenn auch Feist und Schön festgestellt haben, daß der Rindengerbstoff methoxylfrei ist, so ist die Ettische Formel immerhin beachtenswert; denn die Rufigallussäure (Rufigallol) [1, 2, 3, 5′, 6′, 7′ Hexaoxyanthrachinon], ebenfalls ein Umwandlungsprodukt der Gallussäure, hat eine ähnliche Konstitution, wie sie Etti für den Rindengerbstoff annimmt.

Es war also möglich, daß durch eine Untersuchung der Rufigallussäure Beziehungen zum Eichengerbstoff aufgefunden werden konnten.

Zunächst wurden einige Derivate der Rufigallussäure hergestellt, dann versucht, über eine Bromrufigallussäure zu einer Dirufigallussäure zu gelangen.

Die Rufigallussäure wurde nach den Angaben von Robiquet[2]) hergestellt.

Pentacarboäthoxyrufigallol.

Darstellung: 1 Gramm feingepulvertes Rufigallol wurde in einem Gemisch von 4,2 g Chlorkohlensäureäthylester und 20 g Wasser suspensiert und allmählich 20 ccm N/1-Natronlauge unter kräftigem Schütteln hinzugefügt. Nachdem das Reaktionsgemisch noch eine Stunde lang auf der Maschine geschüttelt war, setzte ich noch einmal die gleiche Menge Chlorkohlensäureester und Lauge zu und goß das Ganze nach einhalbstündigem Schütteln in 150 ccm Wasser, wobei sich ein braungelber Niederschlag abschied, der nach häufigem Dekantieren mit Wasser abgesaugt und an der Luft getrocknet wurde.

---

[1]) B. 16, 2304 (1883).
[2]) A. 19, 203 (1836).

Eigenschaften: Das Carboäthoxylrufigallol kristallisierte aus Chloroform in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 154—155° und war in Aceton, Alkohol und Chloroform löslich, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Natronlauge löste es mit violetter Farbe. In alkoholischer Lösung gab es mit Eisenchlorid eine schwachbraune Färbung.

Analyse der im Vacuumexsikkator getrockneten Substanz:

3,754 mg Sbst.: 7,15 mg CO_2 und 1,552 mg H_2O.
0,151 g Sbst.: 0,289 g CO_2 und 0,0623 g H_2O.
0,1172 g Sbst.: 0,2056 g AgJ (nach Zeisel).
$C_{29}H_{28}O_{18}$ ber.: C 52,4, H 4,23, C_2H_5O 33,8.
gef.: C 51,92, 52,18, H 4,59, 4,56.
C_2H_5O 33,7.

Die Analysenergebnisse stimmen auf ein Pentacarboäthoxyrufigallol.

Von den 6 Hydroxylgruppen ist also eine nicht in Reaktion getreten.

Versuche, letztere mit Pyridin und Essigsäureanhydrid zu acetylieren, führten zu einer völligen Abspaltung der Carboäthoxygruppen.

Hexaacetylrufigallol.

Ein Acetylderivat des Rufigallols ist bereits von Klobukowsky[1]) durch Erhitzen von Rufigallol mit Essigsäureanhydrid im Bombenrohr hergestellt. Auf einfache Weise läßt sich das Präparat mit Pyridin und Essigsäureanhydrid bereiten.

Darstellung: Ein Gramm Rufigallol wurde in 12 ccm trocknem Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 15 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Nach dreistündigem Stehen wurde das Acetylderivat durch vorsichtigen Zusatz von 150 ccm Eiswasser ausgeschieden und nach häufigem Dekantieren mit Wasser abgesaugt. Aus Eisessig kristallisierte es in gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt lag oberhalb 260° und war nicht scharf zu bestimmen. Es war löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, unlöslich in Äther.

[1]) B. 10, 880 (1877).

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:
0,1234 g Substanz: 0,2533 g CO_2 und 0,0427 g H_2O.
$C_{26}H_{20}O_{14}$: ber.: C 56,11 ; H 3,59.
gef.: C 55,99 ; H 3,83.

Methyläther des Rufigallols.

Es ist charakteristisch für das Rufigallol, daß bei Alkylierungen nur eine stufenweise Besetzung seiner 6 Hydroxyle stattfindet, so z. B. beim Äthylieren und Carboäthoxylieren. Eine Methylierung mit Jodmethyl und Alkali (von Klobukowsky ausgeführt) hatte nur zum Tetramethyläther geführt.

Es sollte daher versucht werden, mit Diazomethan weitere Methylgruppen einzuführen.

Ausführung: Ein Gramm bei 100° getrocknetes und fein gepulvertes Rufigallol wurde in einem Gemisch von 50 ccm trocknem Chloroform und 2 ccm Äther suspendiert und mit Diazomethan aus 6 ccm Nitrosomethylurethan behandelt. Unter lebhafter Stickstoffentwicklung ging ein Teil in Lösung. Nach zwölfstündiger Einwirkung wurde noch einmal die gleiche Menge Diazomethan eingeleitet, auf der Maschine 5 Stunden lang geschüttelt und das überschüssige Diazomethan abdestilliert.

Es hinterblieb im Kolben ein gelber Rückstand, der sich durch Umkristallisieren aus Chloroform in gelben, prismatischen Blättchen vom Schmelzpunkt 236–237° erhalten ließ.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:
0,1310 g Sbst.: 0,2893 g CO_2 und 0,0522 g H_2O.
0,0956 g Sbst.: 0,2530 AgJ.
$C_{18}H_{16}O_8$ ber.: C 60, H 4,45, CH_3O 34,5,
gef.: C 60,2, H 4,4, CH_3O 34,9.

Demnach war auffallender Weise ebenfalls nur der Tetramethyläther entstanden. Auf dieses Produkt (0,6 g) ließ ich noch einmal unter den gleichen Bedingungen wie vorher einen großen Überschuß Diazomethan (aus 7 ccm Nitrosomethylurethan bereitet) einwirken. Bei der Auf-

arbeitung des Reaktionsproduktes erhielt ich durch Umkristallisieren aus Chloroform gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 192 - 194°, die in Aceton, Alkohol löslich, unlöslich in Wasser waren; konzentrierte Schwefelsäure löste die Substanz mit purpurroter Farbe.

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

0,2000 g Sbst.: 0,4450 g CO_2 und 0,0893 g H_2O.
0,1600 g Sbst.: 0,4985 g AgJ.
$C_{19}H_{18}O_8$ ber.: C 60,93, H 4,86, CH_3O 41,45.
gef.: C 60,65, H 4,95, CH_3O 41,1.

Diese Werte stimmen auf einen Pentamethyläther des Rufigallols. Die 6. Hydroxylgruppe bleibt demnach intakt, ähnlich wie bei der Carboäthoxylierung.

Bromierungsversuche des Rufigallols.

Sie wurden durch Einwirkung von Brom auf Rufigallol, sowie auf sein Acetyl-, bzw. Carboäthoxyderivat mit oder ohne Eisen als Katalysator angestellt, ferner durch Einwirkung von unterbromiger Säure[1]). In keinem Falle wurde aber Brom substituiert. Auch Erhitzen mit Brom im Bombenrohr bis zu 150° führte zu keinem Ergebnis.

Eine Aussicht wird sich vielleicht in der Behandlung von Monobromgallussäure mit konzentrierter Schwefelsäure bieten; man würde analog der Rufigallolherstellung ein Bromrufigallol erwarten können.

Dieser Weg soll aber erst eingeschlagen werden, wenn eine befriedigende Herstellungsmethode für Monobromgallussäure gefunden ist.

---

[1]) B. 43, 672 (1910).

Lebenslauf.

Ich, Albert Futtermenger, evangelischer Konfession, bin am 31. August 1892 zu Göttingen als Sohn des Postsekretärs Werner Futtermenger geboren. Ich besuchte das Gymnasium zu Göttingen bis zur Unterprima, um dann nach Ableistung einer einhalbjährigen Militärdienstzeit in den Apothekerberuf einzutreten. Nach halbjähriger Lehrzeit in der Löwenapotheke zu Göttingen unterbrach ich dieselbe, um mich für die Reifeprüfung vorzubereiten, die ich am 20. Februar 1914 am Gymnasium zu Hann.-Münden bestand. Ich trat sodann in die Rosenapotheke daselbst ein, um meine Lehre fortzusetzen. Im August 1914 zum Heeresdienst eingezogen, studierte ich während dreier Semester nebenbei Chemie an der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

Im Januar 1919 aus dem Heeresdienst entlassen, setzte ich meine Lehre in der Rosenapotheke zu Münden fort und ließ mich im Februar 1919 an der Universität Göttingen immatrikulieren. Ich legte folgende Examina ab:

1. im Dezember 1919 die pharmazeutische Vorprüfung,
2. im März 1920 das anorganische Verbandsexamen,
3. im Dezember 1920 das organische Verbandsexamen,
4. im März 1921 das Nahrungsmittelchemiker-Vorexamen,
5. im November 1922 das pharmazeutische Staatsexamen.

Von November 1922 an bin ich als Assistent am Pharmazeutisch-chemischen Insitut der Universität Göttingen tätig.